

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-005061

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

B05D 7/14
B05D 5/00
B32B 15/08
C23C 22/00

(21)Application number : 09-201912

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 28.07.1997

(72)Inventor : YOSHIMI NAOTO
SASAKI KENICHI
SUGIMOTO YOSHIHARU
SAGIYAMA MASARU

(30)Priority

Priority number : 09106298 Priority date : 23.04.1997 Priority country : JP

(54) SURFACE TREATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a surface treated steel sheet excellent in corrosion resistance in a pollution-free state without treating with chromate treating solution harmful to environment and human body by forming a coating film of a high molecular chelating agent having a chelate forming group on the surface of a galvanized steel sheet or aluminum base plated steel sheet.

SOLUTION: The surface treated steel sheet excellent in corrosion resistance is obtained by forming the high molecular chelating agent coating film having the chelate forming group in a high molecular matrix on the surface of the galvanized steel sheet or the aluminum base plated steel sheet. In such a case, the high molecular chelating agent coating film having the chelate forming group in the high molecular matrix having number average molecular weight of 300 is preferably formed in 0.01-5 μ m thickness. And the coating film is suitably formed from a composition of 100 pts.wt. high molecular chelating agent having the chelate forming group in the high molecular matrix and 1-100 pts.wt. one kind selected from polyphosphates, phosphates, molybdates and the like in total.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5061

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.⁸
B 0 5 D 7/14
5/00
B 3 2 B 15/08
C 2 3 C 22/00

識別記号

F I
B 0 5 D 7/14
5/00
B 3 2 B 15/08
C 2 3 C 22/00

A
K
G

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-201912
(22) 出願日 平成9年(1997) 7月28日
(31) 優先権主張番号 特願平9-106298
(32) 優先日 平9(1997) 4月23日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004123
日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(72) 発明者 吉見 直人
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72) 発明者 佐々木 健一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72) 発明者 杉本 芳春
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(74) 代理人 弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた表面処理鋼板

(57) 【要約】

【課題】 使用過程において安全で、かつ耐食性に優れた表面処理鋼板を提供する。

【解決手段】 上記課題は、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤皮膜が形成されていることを特徴とする、耐食性に優れた表面処理鋼板によって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤皮膜が形成されていることを特徴とする、耐食性に優れた表面処理鋼板

【請求項2】 高分子キレート化剤が数平均分子量300以上の高分子マトリックスにキレート形成基を有しているものであってその皮膜が乾燥後の膜厚で0.01～5μmであることを特徴とする、請求項1に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【請求項3】 高分子キレート化剤皮膜が高分子キレート化剤100重量部に対しシリカ、ポリりん酸塩、りん酸塩、モリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種を合計で1～100重量部含有することを特徴とする請求項1または2に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【請求項4】 高分子キレート化剤皮膜が高分子キレート化剤100重量部に対しポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、二硫化モリブデン、金属石けん、フッ化黒鉛、窒化ホウ素およびポリアルキレングリコールの中から選ばれた少なくとも1種の固形潤滑剤を合計で1～80重量部含有することを特徴とする請求項1、2または3に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【請求項5】 高分子キレート化剤皮膜がさらに高分子キレート化剤100重量部に対しポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、二硫化モリブデン、金属石けん、フッ化黒鉛、窒化ホウ素およびポリアルキレングリコールの中から選ばれた少なくとも1種の固形潤滑剤を合計で1～80重量部含有することを特徴とする請求項3または4に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【請求項6】 キレート形成基が、アミノ酸基、カルボキシル基、シチオカルバミン酸基、ポリアミノ基、チオール基、ザンセート基、チオウレイド基、ジチオ酸基、β-ジケトン基、ヒドロキサムオキシム基およびこれらの塩の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【請求項7】 高分子マトリックスが、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化合物、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ジビニルベンゼン樹脂、アクリル樹脂、デンプンの中から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電、建

材用途に最適な表面処理鋼板に関し、製品を取扱う作業・ユーザーへの影響、製造時の排水処理対策、さらには使用環境下での製品からの有害物質の揮発・溶出などの環境問題に適応するために、製造時および製品中に環境・人体に有害なクロム、鉛、カドミウム、水銀などの重金属を全く含まない環境適応型表面処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性(耐白錆性、耐赤錆性)を向上させる目的で、クロム酸、重クロム酸またはその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ、かつ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。

【0003】しかし、クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであり、処理工程ではクロム酸塩が人体へ悪影響を与えることや、排水処理後のクロムスラッジの廃棄処理が困難であること、またクロメート処理後の製品から6価クロムが溶出するおそれがあるなどの種々の問題を有している。従って、クロム酸類の使用管理基準が厳しくなると同時に、クロメート処理工場の管理、排水処理およびクロメート処理物による二次汚染などの問題が進んでいる。各工場では排水関係をクローズド化し、クロムイオンが外部に排出するのを極力防止して公害対策を講じているのが現状である。さらに、ユーザーにおいてクロメート処理鋼板の防錆油、プレス油の脱脂工程において、アルカリ系の脱脂液を用いる際には、特にクロムの溶出がかなり多く、その脱脂液中の脱クロム処理が必要である。

【0004】このようなことから、亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するためにクロメート処理によらない、無公害な処理技術が数多く提案されている。例えば、無機化合物、有機化合物、有機高分子材料、あるいはこれらを組み合わせた溶液を用い、浸漬、塗布、電解処理などの方法により薄膜を生成させる方法がある。

【0005】具体的には、

(1) モリブデン、タングステンなどの金属の酸化物を用いる方法(例えば、特開昭57-5875号公報)

(2) タンニン酸を用いた方法(例えば、特開昭51-71233号公報)

(3) 3価クロムで構成した6価クロムを含まない無公害のクロメート処理方法(例えば、特開昭61-587号公報)

などが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記(1)の方法ではモリブデン、タングステンなどの金属酸化物の腐食に対する安定領域はクロムのそれよりも狭く、クロメ

ートと同程度の耐食性を得ることは困難であった。

【0007】また、上記(2)の方法では、外観ムラのある不均一な着色皮膜となる。

【0008】さらに、上記(3)の方法では、可溶性クロムを使用している点から、クロムフリーのニーズには根本的には応えられない。

【0009】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、使用過程において安全で、かつ耐食性に優れた表面処理鋼板を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、キレート形成基を有する高分子キレート化剤の皮膜を形成することにより、環境・人体に有害なクロメート処理液を行わずに、無公害で耐食性に優れた表面処理鋼板を得ることに成功した。すなわち、本発明の表面処理鋼板は以下の構成から成る。

【0011】1. 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤皮膜が形成されていることを特徴とする、耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0012】2. 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、数平均分子量300以上の高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤皮膜が乾燥後の膜厚で0.01~5 μ m形成されていることを特徴とする、耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0013】3. 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分を含む皮膜を形成することを特徴とする上記1または2に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0014】(1) 高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤100重量部、(2) シリカ、ポリりん酸塩、りん酸塩、モリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種を合計で1~100重量部。

【0015】4. 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分を含む皮膜を形成することを特徴とする上記1または2に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板

【0016】(1) 高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤100重量部、(2) ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、二硫化モリブデン、金属石けん、フッ化黒鉛、窒化ホウ素およびポリアルキレングリコールの中から選ばれた少なくとも1種の固形潤滑剤を合計で1~80重量部。

【0017】5. 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分を含む皮膜を形成することを特徴とする上記1または2に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0018】(1) 高分子マトリックスにキレート形成基を有している高分子キレート化剤100重量部、(2) シリカ、ポリりん酸塩、りん酸塩、モリブデン酸塩、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種を合計で1~100重量部、(3)

10 ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、二硫化モリブデン、金属石けん、フッ化黒鉛、窒化ホウ素およびポリアルキレングリコールの中から選ばれた少なくとも1種の固形潤滑剤を合計で1~80重量部。

【0019】6. 高分子マトリックスに付与されたキレート形成基が、アミノ酸基、カルボキシル基、シチオカルバミン酸塩、ポリアミノ基、チオール基、ザンセート基、チオウレイド基、ジチオ酸基、 β -ジケトン基、ヒドロキサムオキシム基およびこれらの塩の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記1、2、3、4または5に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0020】7. キレート形成基を有する高分子マトリックスが、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化合物、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ジビニルベンゼン樹脂、アクリル樹脂、デンプンの中から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記1、2、3、4、5または6に記載の耐食性に優れた表面処理鋼板。

30 【0021】従来、金属表面を腐食抑制剤(インヒビター)を用いて化学吸着法により防食する手法は古くから知られており、主に鉄の防食方法として、冷却水系、ボイラー系、給水・給湯系などの水と金属が常時接触する環境下で、水中にアミン系、リン酸系吸着剤を添加する方法が実用化されている。

【0022】本発明は、これら水回り配管系の防食とはもちろん目的・用途が異なり、建材、家電、自動車などの鋼板の防錆を目的としている。ところが、これら防錆鋼板の目的で、キレート形成基を有する化合物を主体とする皮膜が実用化された例はほとんどない。その理由は、(1)金属の種類により吸着能が異なり、亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板と安定で緻密な吸着皮膜を得ることが困難なこと、(2)上記キレート化剤は一般に低分子量のため、塗料用高分子樹脂のような連続皮膜を形成することが困難なこと、などの理由により十分な防食機能が得られなかった。

【0023】上記の課題を克服するために本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、高分子マトリックスにキレート形成基を付与した高分子キレート化剤が優れた防食効果を有することを見いだしたのである。本発明の特徴は、

従来から知られているEDTA等の低分子量のキレート化剤を防錆用途に適用したのではなく、有機高分子マトリックスにキレート形成基を付与した高分子キレート化剤を、亜鉛系めっき鋼板もしくはアルミニウム系めっき鋼板に適用した点にある。さらに本発明の特徴は、そのキレート形成基が望ましくは特定の種類の中から選択されたものであることである。さらに、有機高分子マトリックスの種類についても望ましくは、特定の種類のものを選択することが特徴である。

【0024】その防食機構は必ずしも明確でないが、(1)従来の低分子量のキレート化剤ではなく、有機高分子を主体とする高分子キレート化剤とすることにより塗料用樹脂のような有機皮膜を形成できる、(2)特定のキレート形成基により亜鉛系めっき鋼板もしくはアルミニウム系めっき鋼板の表面と安定で強固な吸着・反応皮膜を形成する、(3)キレート化形成基が皮膜形成時に溶出した金属イオンをトラップし、錯体構造皮膜を形成すること、(4)従来の低分子量のキレート化剤ではなく、高分子をマトリックスとする高分子キレート化剤を採用することにより、キレート化形成基が皮膜形成時に溶出した金属イオンをトラップして錯体構造皮膜を形成した際に、三次元の高分子錯体構造を有する皮膜を形成し、緻密で安定な三次元イオン架橋構造皮膜を形成できる、(5)さらに形成した皮膜を有する鋼板を腐食環境下に曝したときに、アノード溶解によって溶出した金属イオンをキレート形成基が補足し、上記4と同様の電気的に中和な高分子錯体構造を生成することにより腐食の進行を抑制するものと考えられる。

【0025】亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成された高分子キレート化剤を含む皮膜は、高分子マトリックスが有機樹脂と同様に皮膜を形成して腐食を抑制する効果のみならず、キレート形成基がめっき皮膜の表面に吸着もしくは反応により緻密な保護皮膜層を形成するとともに、さらに皮膜形成時に溶出した亜鉛イオンをキレート形成基がトラップして錯体構造を形成し、緻密なバリアー層を形成することによる防錆効果を発揮できる。さらに腐食環境中に置いても、腐食によって生成した亜鉛イオンを皮膜中のフリーのキレート形成基がトラップし、安定な金属錯体構造を形成することによって腐食の促進を抑制する効果を発揮するものである。これらの複数の防食効果により、初めてクロムを使わずに優れた耐食性を付与できたものである。また、必要に応じて、防錆添加剤と固形潤滑剤などを添加し、より優れた耐食性、潤滑性の付与を可能とならしめるものである。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

【0027】ベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板、Zn-Feめ

っき鋼板(電気めっき、合金化溶融亜鉛めっき)、Zn-Crめっき鋼板、Zn-Mnめっき鋼板、Zn-Coめっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Niめっき鋼板、Zn-Cr-Feめっき鋼板、Zn-Alめっき鋼板(例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-55%Al合金めっき鋼板)、さらにはこれらのめっきに金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板(例えば、Zn-SiO₂分散めっき)を用いることができる。また、上記のようなめっきのうち、同種または異種のものを二層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることができる。アルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Siめっき鋼板を用いることができる。また、上記のめっきと鋼板の間に、あらかじめNiなどの薄目付けのめっきを施しても良い。めっきの方法としては、電解法(水溶液中での電解、非水溶媒中での電解)、溶融法、気相法のうち、実施可能ないずれの方法を採用することができる。

【0028】めっき鋼板の表面は高分子キレート化剤を塗布する前に必要によりアルカリ脱脂処理、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理等の前処理を行うことができる。

【0029】次に、上記亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム合金板の表面に形成される特定のキレート形成基を有する高分子キレート化剤について説明する。

【0030】キレート形成基は、めっき金属表面と化学吸着することにより防錆効果を生じ、さらに皮膜形成時にめっきから溶出した金属イオンと反応して不溶性の緻密なキレート錯体をめっき表面に形成する機能を有するものである。

【0031】有機高分子マトリックスに付与されたキレート形成基には、アミノ酸基、カルボキシル基、シチオカルバミン酸基、ポリアミノ基、チオール基、ザンセート基、チオウレイド基、ジチオ酸基、β-ジケトン基、ヒドロキサムオキシム基等が使用される。以上のキレート基はNa塩、K塩、アンモニウム塩、Li塩などの塩の形でよい。アミノ酸基としては、例えば、グリシン基、β-アラニン基、イミノジ酢酸基なども含まれる。好ましいキレート形成基はジチオカルバミン酸基、チオール基およびこれらのNa塩、K塩、アンモニウム塩、Li塩などの塩である。

【0032】キレート形成基が導入される有機高分子マトリックスとしては、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミノ化合物、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ジビニルベンゼン樹脂、デンプン等が好適である。好ましい有機高分子マトリックスはポリアミノ化合物、ポリエチレン、ポリエチレンイミン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂等である。

【0033】有機高分子マトリックスの分子量としては、任意のもので構わないが、300以上、好ましくは千以上、より好ましくは1万以上、特に好ましくは5万以上である。分子量が1千以下では、耐食性向上効果が小さい。また、分子量が大きすぎると塗料組成物としてはゲル化するなどの問題が生じるため、望ましくは100万以下である。

【0034】以上のような高分子キレート化剤の例としては、排水処理中の重金属や、飛灰中の重金属の補集を狙いとして工業化されている重金属補集剤を適用することができる。たとえば、ミヨシ油脂(株)製エボフロクL-1、エボフロクL-2、栗田工業(株)製ウエルクリンK-100、ウエルクリンK-200などを適用することができる。むろん上記以外の合成品でも構わない。

【0035】高分子キレート化剤皮膜には、腐食をさらに抑制するための目的で、必要に応じて、シリカ、ポリりん酸塩、りん酸塩、モリブデン酸塩、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩の中から1種以上を配合することができる。

【0036】シリカは、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカいずれでもよい。コロイダルシリカとしては、例えば、スノーテックス O、N、20、30、40、C、S（以上、日産化学株製）を用いることができる。また、ヒュームドシリカとしては、AEROSIL R 971、R 812、R 811、R 974、R 202、R 805、130、200、300、300CF（以上、日本アエロジル製）を用いることができる。これらシリカは、腐食環境下で緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制できると考えられている。

【0037】シリカの配合量としては、高分子キレート化剤100重量部に対して、1~100重量部（シリカの固形分重量）とする。1重量部未満では、耐アルカリ脱脂後の耐食性向上効果が少ない。一方、100重量部超では、塗装性、加工性が低下するので好ましくない。好ましくは、5~80重量部が適当である。

【0038】シリカ以外の腐食抑制剤として、公知のポリりん酸塩（例えば、ポリりん酸アルミ：テイカK-WHITE 80、84、105、G105、90（以上、テイカ株製））、りん酸塩（例えば、りん酸亜鉛、りん酸二水素アルミニウム、亜りん酸亜鉛等）、モリブデン酸塩、りんモリブデン酸塩（りんモリブデン酸アルミニウム）、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩を1種以上添加してもよい。

【0039】これらのシリカ以外の腐食抑制剤の配合量（シリカの固形分重量）は高分子キレート化剤100重量部に対し合計で1~100重量部、好ましくは5~80重量部が適当であり、シリカと上記のシリカ以外の腐

食抑制剤を併用する場合には上記配合量はさらにシリカを加えた合計量である。

【0040】さらに、皮膜の加工性を向上させる目的で、必要に応じて固形潤滑剤を配合することができる。本発明に適用できる固形潤滑剤としては、以下のようなものがあげられる。

【0041】(1) ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物：例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素等。

(2) フッ素樹脂系化合物：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂（ポリ4フッ化エチレン樹脂等）、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等

(3) 脂肪酸アミド系化合物：例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等。

(4) 金属石けん類：例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム等。

(5) 金属硫化物：二硫化モリブデン、二硫化タングステン。

(6) その他：例えば、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩等。

【0042】以上の固形潤滑剤の中でも、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂系化合物（中でもポリ4フッ化エチレン樹脂微粒子）が好適である。ポリエチレンワックスとしては、ヘキスト製セリダスト9615A、3715、3620、3910、三洋化成製サンワックス131-P、161-P、三井石油化学(株)製ケミバールW-100、W-200、W-500、W-800、W-950などを用いることができる。

【0043】フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン微粒子が好適で、ダイキン工業株製 ルブロンL-2、L-5、三井・デュボン製 MP1100、1200、旭アイシーアイフロロポリマーズ(株)製 フルオンディスバージョンAD1、AD2、フルオンL140J、L150J、L155Jなどを用いることができる。ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレンの併用により優れた潤滑効果を発揮できる。

【0044】これらの潤滑剤の配合量は、合計で高分子キレート化剤100重量部に対して、1~80重量部が適当である。1重量部未満では潤滑効果が乏しく、また、80重量部超では塗装性が低下する。好ましくは3~40重量部である。

【0045】さらに、その他の添加剤として、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料等）、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等）、無機顔料（酸化チ

10

20

30

40

50

タン)、キレート剤(チオール等)、導電性顔料(例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など)、カップリング剤(例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など)、メラミン・シアヌル酸付加物等を添加することができる。

【0046】高分子キレート化剤は溶液状態で塗布する。溶媒は高分子キレート化剤が水溶性の場合には水溶液でよく、濃度は1~40%(重量%)程度でよい。

【0047】上述したような高分子キレート化剤皮膜は、亜鉛系めっき鋼板もしくはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、クロメート処理を施さずに塗布する。乾燥後の膜厚は、任意の膜厚で良いが、望ましくは、0.01~5 μ mである。0.01 μ m未満では、耐食性が不十分であり、一方、溶接性を要求する用途では、5 μ mを越えると溶接性が低下する。より好ましくは0.05~3 μ m、さらに好ましくは0.1~2 μ mである。

【0048】上記の高分子キレート化剤を含む塗料組成物を亜鉛系めっき鋼板もしくはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成する方法としては、塗布、浸漬、スプレーいづれでも良い。塗布処理方法としては、ロールコーター(3ロール方式、2ロール方式等)、スクイズコーター、ダイコーターなどいづれの方法でもよい。また、スクイズコーター等による塗布処理、あるいは浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

【0049】これらコーティングの後には、水洗することなく加熱乾燥を行う。ただし、本発明高分子キレート皮膜は下地亜鉛系めっき鋼板もしくはアルミニウム系めっき鋼板と化学吸着もしくは反応により結合しているの

で、コーティング後の水洗工程を実施することも可能である。

【0050】加熱乾燥処理方法としては、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉等を用いることができる。加熱処理は、到達板温で50~300℃、好ましくは80~250℃の範囲で行うことが望ましい。この加熱温度が50℃未満では皮膜中の水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、300℃を越えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じ耐食性が低下する。

【0051】本発明は、以上述べたような皮膜を両面または片面に有する鋼板を含むものである。本発明鋼板の形態としては、例えば、以下のようなものがある。

【0052】(1) 片面：めっき皮膜-高分子キレート化剤皮膜、片面：めっき皮膜

(2) 方面：めっき皮膜-高分子キレート化剤皮膜、片面：公知のリン酸塩処理皮膜など

(3) 両面：めっき皮膜-高分子キレート化剤皮膜

【0053】

【実施例】家電、建材、自動車部品用の表面処理鋼板として、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板(表1)の表面をアルカリ脱脂処理後、水洗乾燥して、次いで、各種マトリックス種類・マトリックス分子量、各種キレート形成基からなる高分子キレート化剤(表2)、必要に応じてシリカ(表3)、シリカ以外の防錆添加剤(表4)、固形潤滑剤(表5)からなる塗装組成物(表6)をロールコーターにより塗布し、各種温度で加熱乾燥した。

【0054】高分子キレート化剤としては例えば、表2、実施例1に示したようにミヨシ油脂(株)製エポフロクレー1(分子量：8万~12万、キレート形成基：ジチオカルバミン酸Na塩基とチオールNa塩基)を用いた。また、例えば表14に示したように、各種マトリックスとキレート形成基を組み合わせたものを用いた。

【0055】また、皮膜の膜厚は、塗料組成物の固形分濃度(加熱残分)、あるいは塗布条件(ロールの圧下力、回転速度等)により調整した。得られた表面処理鋼板について、耐食性、塗料密着性、加工性の各試験を行った結果を表7~13に示す。尚、本実施例の製造条件、品質性能の評価方法は、以下の通りである。

【0056】(1) めっき鋼板

板厚0.8mm、表面厚さ(Ra)1.0mmの冷延鋼板に各種亜鉛系めっきまたはアルミニウム系めっきを施し、処理原板として用いた(表1参照)。

【0057】(2) 高分子キレート化剤を主成分とする塗料組成物

以下の高分子キレート化剤水溶液を主体とし、必要に応じて、防錆添加剤、固形潤滑剤を塗料養分酸機(サンドグライnder)を用いて必要時間分散させ、塗料用組成物を得た。

【0058】(2-1) 高分子キレート化剤

表2に示す有機高分子マトリックスとキレート形成基からなる高分子キレート化剤水溶液を用いた。また、比較例として、従来から防錆剤として知られているタンニン酸水溶液、及び、低分子量のキレート化剤であるEDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸)水溶液を用いた。

(2-2) 防錆添加剤

表3に示すシリカ、表4に示すポリリン酸塩、りん酸塩、モリブデン酸塩、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩を使用した。

(2-3) 固形潤滑剤

表5に示す固形潤滑剤を使用した。

【0059】〔品質性能の評価方法〕

(1) 皮膜外観

各サンプルについて、皮膜外観の均一性(ムラの有り無し)を目視で評価した。評価基準は、以下の通りである。

○：ムラが全く無い均一な外観

50 △：ムラが若干目立つ外観

×：ムラが目立つ外観

【0060】(2) 耐白錆性

各サンプルについて、塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を施し、所定時間後の白錆面積率で評価した。

尚、シリカを含まない皮膜については48時間後の耐白錆性で評価し、防錆添加剤(シリカ、シリカ以外の防錆添加剤)を含む皮膜についてはシリカによる防錆効果により48時間で優位差が現れないため、より厳しく72時間後で評価した。判定方法は、以下の通りである。

◎：白錆面積率5%未満

○：白錆面積率5%以上、10%未満

○-：白錆面積率10%以上、25%未満

△：白錆面積率25%以上、50%未満

×：白錆面積率50%以上、100%以下

【0061】(3) 塗料密着性

各サンプルについて、メラミン系の焼き付け塗料(膜厚30μm)を塗布した後、沸水中に2時間浸漬し、直ち*

*に、基板目(10×10、1mm間隔)のカットを入れてセロテープによる剥離を行った。判定基準は以下の通り。

◎：剥離なし

○：剥離面積率5%未満

△：剥離面積率5%以上、20%未満

×：剥離面積率20%以上

【0062】(4) 加工性

ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで深絞り

10 成形(無塗油条件)を行い、割れが生ずるまでの成形高さで評価した。評価基準は以下の通り。

◎：絞り抜け

○：成形高さ30mm以上

△：成形高さ20mm以上、30mm未満

×：成形高さ20mm未満

【0063】

【表1】

No.	めっき鋼板	付着量 (g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	熔融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (Fe 10wt%)	60
4	Zn-Ni合金めっき鋼板 (Ni 12wt%)	20
5	Zn-Co合金めっき鋼板 (Co 0.5wt%)	20
6	Zn-Cr合金めっき鋼板 (Cr 12wt%)	20
7	熔融Zn-Al合金めっき鋼板 (Al 55wt%)	90
8	熔融Zn-5wt% Al-0.5wt% Mo合金めっき鋼板	90
9	電気Zn-SiO ₂ 分散めっき鋼板	20
10	熔融アルミニウムめっき鋼板 (Al-Si合金: Si 6%)	60
11	電気Al-Mn合金めっき (Mn 30%)	40
12	電気アルミニウムめっき	40

【0064】

※ ※ 【表2】

発明例/ 比較例	No.	種 類	キレート形成基	備 考
発明例	1	ミヨシ油 [®] 油型 エポフロックL-1	ジチオカルバミン酸Na塩基、 チオールNa塩基	高分子キレート化剤 (分子量8万~12万)
発明例	2	ミヨシ油 [®] 油型 エポフロックL-2	ジチオカルバミン酸Na塩基	高分子キレート化剤 (分子量15万~20万)
発明例	3	栗田工業 [®] 油型 ウエルクリンK-100	ジチオカルバミン酸Na塩基	高分子キレート化剤 (分子量10万)
比較例	4	EDTA (エチレンジアミン四酢酸)	カルボキシル基	低分子キレート化剤 (分子量292)
比較例	5	タンニン酸	水酸基	従来技術

【0065】

40 【表3】

No	種 類	品 名
1	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックスO (固形分20%)
2	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックスS (固形分20%)
3	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックス20L (固形分20%)
4	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックスOL (固形分20%)
5	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックスN (固形分20%)
6	コロイダルシリカ	日産化学工業㈱製 スノーテックスC (固形分20%)
7	コロイダルシリカ	触媒化成工業㈱製 Cataloid S-20L (固形分20%)
8	コロイダルシリカ	触媒化成工業㈱製 Cataloid SI-50 (固形分48%)
9	コロイダルシリカ	触媒化成工業㈱製 Cataloid SI-350 (固形分30%)
10	コロイダルシリカ	DUPONT 製 LUDOX SM-30 (固形分30%)
11	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL 130
12	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL 200
13	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL 300
14	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL R972
15	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL R812
16	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL R805
17	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL R974
18	乾式シリカ	日本アエロジル㈱ AEROSIL R811
19	カルシウム交換シリカ	富士シリシア化学㈱製 SHIELDDEX
20	湿式シリカ	富士シリシア化学㈱製 サイロイド 244

【0066】

【表4】

No	種 類
1	ポリリン酸アルミニウム
2	リン酸亜鉛
3	リン酸カルシウム
4	モリブデン酸亜鉛
5	モリブデン酸カルシウム
7	リンモリブデン酸アルミニウム
8	ジアナミド亜鉛カルシウム
9	亜リン酸亜鉛
10	亜リン酸マグネシウム
11	亜リン酸マンガン
12	亜リン酸亜鉛ニッケル
13	亜リン酸亜鉛マグネシウム
14	フィチン酸
15	フィチン酸亜鉛
16	フィチン酸マグネシウム
17	フィチン酸ナトリウム
18	フィチン酸エチルアミン
19	ホスホン酸

* 【0067】

【表5】

20

30

*

No	種 類	品 名
1	ポリエチレンワックス	日本精糖㈱製 LUVAX 1151
2	ポリエチレンワックス	セリダスト製 3620
3	ポリエチレンワックス	三井石油化学㈱製 ケミパールW-100
4	テトラフルオロエチレン樹脂	三井・デュポン製 MP1100
5	テトラフルオロエチレン樹脂	ダイキン工業㈱製 L-2
6	二硫化モリブデン	ダウ・コーニング製 モリコート
7	No.1とNo.4の混合 (混合比=1:1)	

【0068】

【表6】

発明例/ 比較例	No.	めっき 鋼板 * 1	皮膜組成 高分子 キレート化剤 * 2	乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μ m)	性 能			備 考
						外観	耐 白 錆 性 SST 48時間	塗装性	
発明例	1	1	1	150	0.5	○	◎	◎	
発明例	2	1	2	150	0.5	○	◎	◎	
発明例	3	1	3	150	0.5	○	◎	◎	
比較例	4	1	4	150	0.5	○	×	◎	
比較例	5	1	5	150	0.5	×	○	◎	

* 1 : 表1参照

* 2 : 表2参照

【0069】

10【表7】

発明例/ 比較例	No.	めっき 鋼板 * 1	高分子 キレート化剤 * 2	皮 膜 組 成		乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μ m)	性 能				備 考
				種 類 * 3	シ リ カ 添 加 量 * 4			外観	耐 白 錆 性 S S T 48時間	耐 白 錆 性 S S T 72時間	塗装性	
発明例	6	1	1	1	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	7	1	1	2	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	8	1	1	3	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	9	1	1	4	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	10	1	1	5	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	11	1	1	6	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	12	1	1	7	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	13	1	1	8	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	14	1	1	9	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	15	1	1	10	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	16	1	1	11	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	17	1	1	12	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	18	1	1	13	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	19	1	1	14	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	20	1	1	15	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	21	1	1	16	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	22	1	1	17	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	23	1	1	18	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	24	1	1	19	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	25	1	1	20	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	26	1	1	1	1	150	0.5	○	◎	○+	◎	
発明例	27	1	1	1	5	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	28	1	1	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	29	1	1	1	50	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	30	1	1	1	70	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	31	1	1	1	100	150	0.5	○	◎	◎	◎	
比較例	32	1	1	1	200	150	0.5	○	○	△	×	塗料安定性劣る

* 1 : 表1参照 * 2 : 表2参照 * 3 : 表3参照

* 4 : 高分子キレート化剤100重量部に対するシリカの添加量(重量部)

【0070】

【表8】

発明例／ 比較例	No.	めっき 鋼板 ＊1	皮 膜 組 成				乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μm)	性 能				備 考
			高分子 キレート化剤 ＊2	シリカ以外の 防錆添加剤		外観			耐 白 錆 性		塗装性		
				種類 ＊3	添加量 ＊4				S S T 48時間	S S T 72時間			
発明例	33	1	1	1	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	34	1	1	2	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	35	1	1	3	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	36	1	1	4	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	37	1	1	5	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	38	1	1	6	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	39	1	1	7	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	40	1	1	8	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	41	1	1	9	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	42	1	1	10	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	43	1	1	11	20	160	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	44	1	1	12	20	160	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	45	1	1	13	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	46	1	1	14	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	47	1	1	15	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	48	1	1	16	20	160	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	49	1	1	17	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	50	1	1	18	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	51	1	1	19	20	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	52	1	1	1	1	150	0.5	○	◎	○+	◎		
発明例	53	1	1	1	5	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	54	1	1	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	55	1	1	1	50	150	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	56	1	1	1	70	160	0.5	○	◎	◎	◎		
発明例	57	1	1	1	100	150	0.5	○	◎	◎	◎		
比較例	58	1	1	1	200	150	0.5	○	○	△	×	塗料安定性劣る	

*1:表1参照 *2:表2参照 *3:表4参照

*4:高分子キレート化剤100重量部に対する防錆添加剤の添加量(重量部)

【0071】

【表9】

発明例/ 比較例	No	めっき 鋼板 *1	高分子 キレート化剤 *2	皮膜組成		シリカの 種類	シリカ 添加量 *4	種類	シリカの 添加量 *6	乾燥 温度 (°C)	膜厚 (μ m)	性能			備 考
				種類 *3	添加量 *5							外観	SS-T 48時間	SS-T 72時間	燃焼性
発明例	59	1	1	1	10	1	10	5	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	60	1	1	1	10	1	10	2	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	61	1	1	1	10	1	10	3	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	62	1	1	1	10	1	10	4	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	63	1	1	1	10	1	10	5	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	64	1	1	1	10	1	10	6	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	65	1	1	1	10	1	10	7	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	66	1	1	1	10	1	10	8	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	67	1	1	1	10	1	10	9	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	68	1	1	1	10	1	10	10	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	69	1	1	1	10	1	10	11	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	70	1	1	1	10	1	10	12	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	71	1	1	1	10	1	10	13	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	72	1	1	1	10	1	10	14	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	73	1	1	1	10	1	10	15	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	74	1	1	1	10	1	10	16	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	75	1	1	1	10	1	10	17	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	76	1	1	1	10	1	10	18	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	77	1	1	1	10	1	10	19	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	78	1	1	1	13	10	10	2	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	79	1	1	1	13	10	10	3	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	80	1	1	1	13	10	10	4	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	81	1	1	1	13	10	10	5	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	82	1	1	1	13	10	10	6	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	83	1	1	1	13	10	10	7	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	84	1	1	1	13	10	10	8	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	85	1	1	1	13	10	10	9	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	86	1	1	1	13	10	10	10	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	87	1	1	1	13	10	10	11	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	88	1	1	1	13	10	10	12	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	89	1	1	1	13	10	10	13	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	90	1	1	1	13	10	10	14	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	91	1	1	1	13	10	10	15	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	92	1	1	1	13	10	10	16	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	93	1	1	1	13	10	10	17	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	94	1	1	1	13	10	10	18	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	95	1	1	1	13	10	10	19	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	96	1	1	1	13	10	10	20	10	150	0.5	○	○	○	○
発明例	97	1	1	1	13	39	1	1	1	150	0.5	○	○	○	○
発明例	98	1	1	1	13	30	1	1	1	150	0.5	○	○	○	○
発明例	99	1	1	1	13	20	1	1	1	150	0.5	○	○	○	○
発明例	100	1	1	1	13	10	1	1	1	150	0.5	○	○	○	○
発明例	101	1	1	1	13	1	1	1	1	150	0.5	○	○	○	○

*1: 表1参照 *2: 表2参照 *3: 表3参照 *4: 高分子キレート化剤100重量部に対するシリカの添加量 (重量部)
 *5: 表4参照 *6: 高分子キレート化剤100重量部に対する防錆剤添加量の添加量 (重量部)

発明例／ 比較例	No	めっき 鋼板 ＊1	皮 膜 組 成			乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μm)	性 能				備 考
			高分子 キレート化剤 ＊2	固 形 潤 滑 剤				外 観	耐白錆性 S S T 48時間	塗装性	加工性	
				種類 ＊3	添加量 ＊4							
発明例	102	1	1	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	103	1	1	2	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	104	1	1	3	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	105	1	1	4	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	106	1	1	5	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	107	1	1	6	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	108	1	1	7	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	109	1	1	1	0	150	0.5	○	◎	◎	△	
発明例	110	1	1	1	1	150	0.5	○	◎	◎	○	
発明例	111	1	1	1	3	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	112	1	1	1	20	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	113	1	1	1	40	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	114	1	1	1	80	160	0.5	○	◎	○	◎	
比較例	115	1	1	1	100	150	0.5	○	◎	×	◎	塗料安定性劣る

*1: 表1参照 *2: 表2参照 *3: 表5参照

*4: 高分子キレート化剤100重量部に対する固形潤滑剤の添加量(重量部)

【0073】

* * 【表11】

発明例／ 比較例	No	めっき 鋼板 * 1	皮 膜 組 成						乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μm)	性 能					備 考
			高分子 キレート化剤 * 2	シ リ カ		固形潤滑剤		外 観			耐 白 錆 性		塗 装 性	加 工 性		
				種類 * 3	添加量 * 4	種類 * 5	添加量 * 6				S S T 48時間	S S T 72時間				
発明例	116	1	1	1	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		
発明例	117	1	1	1	20	2	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		
発明例	118	1	1	1	20	3	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		
発明例	119	1	1	1	20	4	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		
発明例	120	1	1	1	20	5	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		
発明例	121	1	1	1	20	6	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		
発明例	122	1	1	1	20	7	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	◎		

*1: 表1参照 *2: 表2参照 *3: 表3参照

*4: 高分子キレート化剤100重量部に対するシリカの添加量(重量部)

*5: 表5参照 *6: 高分子キレート化剤100重量部に対する固形潤滑剤の添加量(重量部)

【0074】

【表12】

実施例／ 比較例	No.	めっき板 鋼 * 1	皮 膜			成 相			膜 厚 (μm)	性 能			備 考
			成分 キレート剤 * 2	シリカ 種類 添加量 * 3	シリカ 種類 添加量 * 4	シリカ 種類 添加量 * 5	シリカ 種類 添加量 * 6	シリカ 種類 添加量 * 7		耐 白 SST 48時間	耐 白 SST 72時間	加工性	
実施例	123	1	1	10	10	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	124	1	1	10	2	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	125	1	1	10	3	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	126	1	1	10	4	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	127	1	1	10	5	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	128	1	1	10	6	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	129	1	1	10	7	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	130	1	1	10	8	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	131	1	1	10	9	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	132	1	1	10	10	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	133	1	1	10	11	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	134	1	1	10	12	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	135	1	1	10	13	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	136	1	1	10	14	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	137	1	1	10	15	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	138	1	1	10	16	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	139	1	1	10	17	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	140	1	1	10	18	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	141	1	1	10	19	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	142	1	13	10	1	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	143	1	13	10	2	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	144	1	13	10	3	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	145	1	13	10	4	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	146	1	13	10	5	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	147	1	13	10	6	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	148	1	13	10	7	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	149	1	13	10	8	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	150	1	13	10	9	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	151	1	13	10	10	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	152	1	13	10	11	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	153	1	13	10	12	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	154	1	13	10	13	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	155	1	13	10	14	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	156	1	13	10	15	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	157	1	13	10	16	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	158	1	13	10	17	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	159	1	13	10	18	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	160	1	13	10	19	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	161	1	13	39	1	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	162	1	13	30	1	10	10	10	0.5	○	○	○	
実施例	163	1	13	20	1	20	1	10	0.5	○	○	○	
実施例	164	1	13	1	1	30	1	10	0.5	○	○	○	
実施例	165	1	13	1	1	39	1	10	0.5	○	○	○	

* 1 : 表 1 参照
* 2 : 表 2 参照
* 3 : 表 3 参照
* 4 : 表 4 参照
* 5 : 表 5 参照
* 6 : 表 6 参照
* 7 : 表 7 参照
* 8 : 表 8 参照
* 9 : 表 9 参照
* 10 : 表 10 参照
* 11 : 表 11 参照
* 12 : 表 12 参照
* 13 : 表 13 参照
* 14 : 表 14 参照
* 15 : 表 15 参照
* 16 : 表 16 参照
* 17 : 表 17 参照
* 18 : 表 18 参照
* 19 : 表 19 参照
* 20 : 表 20 参照
* 21 : 表 21 参照
* 22 : 表 22 参照
* 23 : 表 23 参照
* 24 : 表 24 参照
* 25 : 表 25 参照
* 26 : 表 26 参照
* 27 : 表 27 参照
* 28 : 表 28 参照
* 29 : 表 29 参照
* 30 : 表 30 参照
* 31 : 表 31 参照
* 32 : 表 32 参照
* 33 : 表 33 参照
* 34 : 表 34 参照
* 35 : 表 35 参照
* 36 : 表 36 参照
* 37 : 表 37 参照
* 38 : 表 38 参照
* 39 : 表 39 参照
* 40 : 表 40 参照
* 41 : 表 41 参照
* 42 : 表 42 参照
* 43 : 表 43 参照
* 44 : 表 44 参照
* 45 : 表 45 参照
* 46 : 表 46 参照
* 47 : 表 47 参照
* 48 : 表 48 参照
* 49 : 表 49 参照
* 50 : 表 50 参照
* 51 : 表 51 参照
* 52 : 表 52 参照
* 53 : 表 53 参照
* 54 : 表 54 参照
* 55 : 表 55 参照
* 56 : 表 56 参照
* 57 : 表 57 参照
* 58 : 表 58 参照
* 59 : 表 59 参照
* 60 : 表 60 参照
* 61 : 表 61 参照
* 62 : 表 62 参照
* 63 : 表 63 参照
* 64 : 表 64 参照
* 65 : 表 65 参照
* 66 : 表 66 参照
* 67 : 表 67 参照
* 68 : 表 68 参照
* 69 : 表 69 参照
* 70 : 表 70 参照
* 71 : 表 71 参照
* 72 : 表 72 参照
* 73 : 表 73 参照
* 74 : 表 74 参照
* 75 : 表 75 参照
* 76 : 表 76 参照
* 77 : 表 77 参照
* 78 : 表 78 参照
* 79 : 表 79 参照
* 80 : 表 80 参照
* 81 : 表 81 参照
* 82 : 表 82 参照
* 83 : 表 83 参照
* 84 : 表 84 参照
* 85 : 表 85 参照
* 86 : 表 86 参照
* 87 : 表 87 参照
* 88 : 表 88 参照
* 89 : 表 89 参照
* 90 : 表 90 参照
* 91 : 表 91 参照
* 92 : 表 92 参照
* 93 : 表 93 参照
* 94 : 表 94 参照
* 95 : 表 95 参照
* 96 : 表 96 参照
* 97 : 表 97 参照
* 98 : 表 98 参照
* 99 : 表 99 参照
* 100 : 表 100 参照

発明例／ 比較例	No.	めっき 鋼 ＊1	皮 膜 組 成				乾 燥 温 度 (℃)	膜 厚 (μm)	性 能					備 考
			高分子 キレート化剤 ＊2	シ リ カ		固形潤滑剤			耐白錆性 SST 48時間	耐白錆性 SST 72時間	塗装性	加工性		
				種類 ＊3	添加量 ＊4	種類 ＊5							添加量 ＊6	
発明例	166	1	1	13	20	1	10	50	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	167	1	1	13	20	1	10	80	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	168	1	1	13	20	1	10	120	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	169	1	1	13	20	1	10	200	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	170	1	1	13	20	1	10	250	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	171	1	1	13	20	1	10	300	0.5	○	◎	◎	◎	
比較例	172	1	1	13	20	1	10	350	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	173	1	1	13	20	1	10	150	0.01	○	◎	△	◎	
発明例	174	1	1	13	20	1	10	150	0.05	○	◎	○	◎	
発明例	175	1	1	13	20	1	10	150	0.1	○	◎	◎	◎	
発明例	176	1	1	13	20	1	10	150	0.3	○	◎	◎	◎	
発明例	177	1	1	13	20	1	10	150	1	○	◎	◎	◎	
発明例	178	1	1	13	20	1	10	150	3	○	◎	◎	◎	
発明例	179	1	1	13	20	1	10	150	5	○	◎	◎	◎	溶接性若干劣る
比較例	180	1	1	13	20	1	10	150	10	○	◎	◎	◎	溶接性劣る
発明例	181	2	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	182	3	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	183	4	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	184	5	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	185	6	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	186	7	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	187	8	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	188	9	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	189	10	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	190	11	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	191	12	1	13	20	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	

*1: 表1参照 *2: 表2参照 *3: 表3参照 *4: 高分子キレート化剤100重量部に対するシリカの添加量(重量部)
*5: 表5参照 *6: 高分子キレート化剤100重量部に対する固形潤滑剤の添加量(重量部)

【0076】

* * 【表14】

発明例/ 比較例	No.	有機高分子マトリックス		キレート形成基	備 考
		種 類	数平均 分子量		
発明例	8	ポリエチレン	100000	ジチオカルベン酸基	
発明例	7	ポリエチレン	80000	チオール基	
発明例	8	ポリアクリル酸	150000	カルボキシシル基	
発明例	9	ポリアクリル酸	5000	ポリアミノ基	
発明例	10	ポリアクリル酸	3000	ザンセート基	
発明例	11	ポリアクリル酸	10000	チオウレイド基	
発明例	12	ポリアクリル酸	10000	ジチオ酸基	
発明例	13	ポリアクリル酸	10000	β-ジケトン基	
発明例	14	ポリアクリル酸	10000	ヒドロキシル基	
発明例	15	ポリビニルアルコール	3000	ジチオカルベン酸基	
発明例	16	ポリエチレングリコール	4000	ジチオカルベン酸基	
発明例	17	デンプン	5000	カルボキシシル基	

【0077】

* * 【表15】

発明例/ 比較例	No.	めっき 鋼板 *1	皮膜組成		乾 燥 温 度 (°C)	膜 厚 (μm)	性 能			備 考
			高分子 キレート化剤 *2	シリカ			耐白錆性 SST 48時間	耐白錆性 SST 72時間	塗装性	
発明例	192	1	6	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	193	1	7	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	194	1	8	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	195	1	9	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	196	1	10	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	197	1	11	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	198	1	12	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	199	1	13	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	200	1	14	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	201	1	15	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	202	1	16	150	0.5	○	◎	◎	◎	
発明例	203	1	17	150	0.5	○	◎	◎	◎	

*1: 表1参照

*2: 表14参照

【0078】

【発明の効果】本発明により、クロムを使用することな*

*く耐食性にすぐれた表面処理鋼板を提供することができ
る。

フロントページの続き

(72)発明者 鷺山 勝

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内